



⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—73851

⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>  
H 01 M 6/18  
// H 01 B 1/06

識別記号

庁内整理番号  
7239—5H  
8222—5E

⑬ 公開 昭和59年(1984)4月26日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑭ 固体電解質電池

⑯ 特 願 昭57—183324  
⑰ 出 願 昭57(1982)10月19日  
⑱ 発 明 者 古川修弘  
守口市京阪本通2丁目18番地三  
洋電機株式会社内  
⑲ 発 明 者 斎藤俊彦

守口市京阪本通2丁目18番地三  
洋電機株式会社内  
⑳ 発 明 者 西尾晃治  
守口市京阪本通2丁目18番地三  
洋電機株式会社内  
㉑ 出 願 人 三洋電機株式会社  
守口市京阪本通2丁目18番地  
㉒ 代 理 人 弁理士 佐野静夫

明 細 書

1. 発明の名称

固体電解質電池

2. 特許請求の範囲

① 正極と、リチウム負極と、リチウムイオン導電性固体電解質とを備えるものであつて、前記固体電解質が硫化リチウム (Li<sub>2</sub>S)、五硫化リン (P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>)、ヨウ化リチウム (LiI) 及び水酸化リチウム (LiOH) の4成分系ガラス状固体電解質であることを特徴とする固体電解質電池。

8. 発明の詳細な説明

技術分野

本発明は負極活物質としてリチウムを用いる固体電解質電池に関するものである。

背景技術

この種電池は固体状の電解質を用いるため漏液の心配がなく、保存性能が優れているという利点を有するが、固体電解質の導電率は液状電解質に比して数段低く高率放電特性に問題があつた。

現在、一般に用いられている固体電解質として心ヨウ化リチウム—アルミナ (LiI—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 系があり、又最近提案されているものとして硫化リチウム (Li<sub>2</sub>S)、五硫化リン (P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>) 及びヨウ化リチウム (LiI) の3成分系ガラス状固体電解質があるが、更に導電性にすぐれた固体電解質が要望されている。

発明の開示

本発明は斯る点に鑑みなされたものであり、その要旨とするところは、負極活物質としてリチウムを用いる固体電解質電池において、固体電解質として硫化リチウム (Li<sub>2</sub>S)、五硫化リン (P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>)、ヨウ化リチウム (LiI) 及び水酸化リチウム (LiOH) の4成分系ガラス状固体電解質を用いることにある。

以下本発明の実施例について詳述する。

ガラス状固体電解質は次のようにして合成した。即ち、Li<sub>2</sub>S、P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>、LiI 及び LiOH は夫々市販の特級試薬を400メッシュパスするまで粉砕し250℃で減圧乾燥したものをを用いる。

これらの原料を  $L12S : P2S5 : L1I : L1OH = 30 : 15 : 45 : 10$  のモル比率になるように精秤し乳鉢で混合した。この原料混合物を真空中で石英アンブルに封入し、電気炉で  $900^{\circ}C$  に加熱した後、急激に室温付近まで冷却してガラス状態の固体電解質材を得る。

そして、この固体電解質材を粉砕して  $400 \mu$  シュバスさせたのち、この粉末を  $3 \text{ トン}/\text{cm}^2$  の圧力でプレス成型して  $10 \text{ mm}$  の4成分系ガラス状固体電解質のペレットを作成した。

第1図は上述の本発明による固体電解質(a)の導電率-温度特性を示し、測定は固体電解質の両面にリチウム板を圧着して測定用試料としこの試料の抵抗値を  $1 \text{ KHz}$  の交流ブリッジで測定して導電率を算出した。

尚、図中(b)は  $L12S - P2S5 - L1I$  の3成分系ガラス状固体電解質の場合、又(c)は  $L1I - A\beta2O3$  系固体電解質の場合である。

次に本発明による固体電解質(a)、 $L12S - P2S5 - L1I$  系ガラス状固体電解質(b)及び  $L1$

$I - A\beta2O3$  系固体電解質(c)を用いて電池(a)、(b)及び(c)を作成した。各電池とも負極として厚み  $10 \text{ mm}$  のリチウム圧延板を  $10 \text{ mm}$  に打抜いたものを用い、又正極合剤としてヨウ化鉛 ( $PbI_2$ )、硫化鉛 ( $PbS$ ) 及び銀粉末を  $1 : 1 : 2$  のモル比で混合したものを用いた。

電池の作成に際しては  $10.8 \text{ mm}$  の成型金型に正極合剤  $330 \text{ mg}$  を入れ均一に配置したのち、固体電解質材  $70 \text{ mg}$  を入れ、ついでリチウム板を載置し全体を  $5 \text{ トン}/\text{cm}^2$  でプレス成型して得る。

第2図はこれら電池の温度  $60^{\circ}C$ 、負荷  $56 \text{ K}\Omega$  における放電特性図である。

#### 発明の効果

本発明電池によれば、固体電解質のイオン導電率が従来の固体電解質に比して高いため電池特性の向上が計れる。その理由を考察するに、本発明電池に用いた固体電解質はガラス状態であるので各原子は結晶状態のように規則正しく配列されていないため、結晶格子に拘束されずに動けるイオンがでやすく、又イオンの移動すべき空の位置

が存在しやすいと共に  $L1OH$  の  $OH$  種がイオンの移動を促進させるためであると考えられる。

尚、本実施例においては固体電解質の組成について  $L12S : P2S5 : L1I : L1OH = 30 : 15 : 45 : 10$  のモル比率の場合を例示したが、 $L12S$  及び  $P2S5$  については  $2 \sim 65$  モル、 $L1I$  及び  $L1OH$  については  $5 \sim 85$  モル多の各範囲内で適用しうる。

#### 4. 図面の簡単な説明

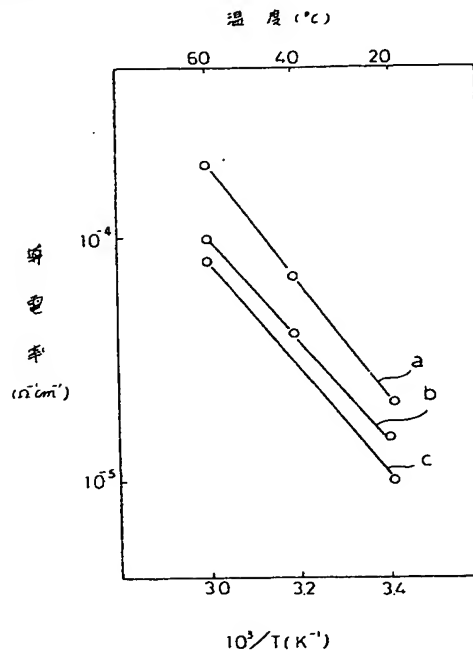
第1図は固体電解質の導電率-温度特性図、第2図は電池の放電特性図を夫々示す。

(a)…本発明電池、(b)(c)…従来電池。

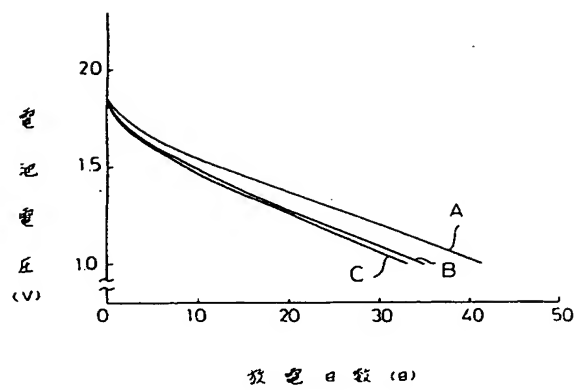
出願人 三洋電機株式会社

代理人 弁護士 佐野 勝夫

第1図



第2図



(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **59073851 A**

(43) Date of publication of application: **26.04.84**

(51) Int. Cl

**H01M 6/18**  
**// H01B 1/06**

(21) Application number: **57183324**

(22) Date of filing: **19.10.82**

(71) Applicant: **SANYO ELECTRIC CO LTD**

(72) Inventor: **FURUKAWA SANEHIRO**  
**SAITO TOSHIHIKO**  
**NISHIO KOJI**

**(54) SOLID ELECTROLYTE BATTERY**

(57) Abstract:

**PURPOSE:** To increase ion conductivity of solid electrolyte to increase battery performance by using a four-component vitreous solid electrolyte comprising  $\text{Li}_2\text{S}$ ,  $\text{P}_2\text{S}_5$ ,  $\text{LiI}$ , and  $\text{LiOH}$ .

**CONSTITUTION:** A four-component vitreous solid electrolyte comprising  $\text{Li}_2\text{S}$ ,  $\text{P}_2\text{S}_5$ ,  $\text{LiI}$ , and  $\text{LiOH}$  is used as a solid electrolyte of a solid electrolyte battery using lithium as a negative active material. For

example, each crushed material dried under pressure at  $250^\circ\text{C}$  is weighed in a molar ratio of  $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5:\text{LiI}:\text{LiOH}=30:15:45:10$ , and they are mixed with a mortar and a pestle. This mixture is sealed in a quartz ampule in vacuum and heated in an electric furnace at  $900^\circ\text{C}$ , and quickly cooled to near room temperature to obtain vitreous solid electrolyte. The solid electrolyte is crushed under 400 mesh and pressed under a pressure of  $3\text{ton}/\text{cm}^2$  with a mold to prepare a four-component system vitreous electrolyte pellet.

**COPYRIGHT:** (C)1984,JPO&Japio

**BEST AVAILABLE COPY**